

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-111265

(43)公開日 平成11年(1999) 4月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	4/02 B
	4/66		4/66 A
	4/80		4/80 C
	10/40		10/40 Z
			B
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)			

(21)出願番号	特願平9-266811	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成9年(1997)9月30日	(72)発明者	数原 学 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	池田 克治 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	平塚 和也 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 泉名 謙治 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリマー電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】内部抵抗が小さく大電流での充放電が可能な大容量のポリマー電解質二次電池を提供する。

【解決手段】リチウムと合金を形成しない金属からなる発泡金属板又は金属繊維焼結板を正極及び／又は負極の集電体とし、該集電体と活物質及びポリマー電解質とを一体化させて形成された正極体及び／又は負極体を有するポリマー電解質二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属集電体に、活物質、電解質を含有する非水溶液及び該溶液を保持するポリマーを含む電極層を一体化させてなる、正極体及び負極体と、前記正極体及び前記負極体の間に介在されて電解質を含有する非水溶液をポリマーマトリックスに保持してなるポリマー電解質とを有するポリマー電解質二次電池において、前記正極体及び／又は前記負極体は、金属集電体がリチウムと合金を形成しない金属からなる発泡金属板又は金属繊維焼結板であって、電極層が金属集電体内部に充填されてなることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項 2】負極用の金属集電体は、ニッケルを主成分とする発泡金属板、ニッケルを主成分とする繊維焼結板又はステンレス繊維焼結板からなり、かつ負極体の厚さが 0. 2 ～ 2 mm である請求項 1 記載のポリマー電解質二次電池。

【請求項 3】正極用の金属集電体は、発泡アルミニウム板、アルミニウム金属繊維焼結板、チタン繊維焼結板又はステンレス繊維焼結板であり、かつ正極体の厚さが 0. 2 ～ 2 mm である請求項 1 又は 2 記載のポリマー電解質二次電池。

【請求項 4】ポリマー電解質が、2 種以上の重合単位を含む共重合体であり、かつ該重合単位のうち 1 種以上がフルオロオレフィンに基づく重合単位である共重合体をマトリックスとし、リチウム塩の溶質とリチウム塩を溶解できる溶媒とからなる溶液を含有するポリマー電解質である請求項 1、2 又は 3 記載のポリマー電解質二次電池。

【請求項 5】ポリマー電解質のマトリックスが、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン及びフッ化ビニリデンからなる群から選ばれる 1 種以上に基づく重合単位と、パーフルオロビニルエーテル、ヘキサフルオロプロピレン及びビニレンカーボネートからなる群から選ばれる 1 種以上に基づく重合単位を含む共重合体である請求項 4 記載のポリマー電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリマー電解質を使用した二次電池、特に容量が大きく、内部抵抗が小さくかつサイクル寿命に優れるポリマー電解質二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電極活物質としてアルカリ金属、アルカリ金属イオンを吸蔵、放出可能な材料を用いる電池が高エネルギー密度を有するものとして注目されており、なかでもリチウム二次電池は特にエネルギー密度が高いため、電子機器の電源として広く用いられてつある。

【0003】一次電池及び二次電池に液状である電解液を用いる場合、漏液及び可燃性電解液の着火性低減に対する対策が工夫されている。近年、これらの問題に対す

る対策及び電池のフィルム状化による電子機器への組み込み性の向上とスペースの有効利用等の見地より、ポリマー電解質が提案されている（特表平 8 - 5 0 7 4 0 7、特表平 4 - 5 0 6 7 2 6）。

【0004】そのなかで、ポリエチレンオキッド系ポリマー電解質は電気化学的には安定であるが、有機電解液の溶媒の保持性が低い難点がある。三次元構造のポリアクリレート系ポリマー電解質は、溶媒の保持性はよいが電気化学的に不安定で高電位の電池には適さない。

10 【0005】ポリフッ化ビニリデンからなるポリマー電解質は電気化学的に安定であり、フッ素原子を含むのでポリマーの耐熱性が高い特徴があるが、ポリマー電解質の温度を上げると電解液がポリマーよりにじみ出る。これに対し、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体を使用することによりこの問題を解決する試みもある。

20 【0006】従来のポリマー電解質二次電池は、例えば正極活物質又は負極活物質とポリマー電解質とからなるスラリを集電体金属箔の表面に塗工して 5 0 ～ 1 0 0  $\mu$  m の厚さの電極層を形成し、乾燥して正極体及び負極体とし、正極体と負極体との間に、セパレータとしてポリマー電解質フィルムを挟んだものを基本素子とするか、または、シート状の正極体と負極体との間にセパレータのフィルムを挟んで多数交互に積層して多層素子とし、この素子を外装ラミネートフィルムで密封し、電池としている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述したポリマー電解質電池の単位体積あたりの容量を増大させるためには、30 正極体中の正極活物質の含有量及び負極体中の負極活物質の含有量を多くすることが必要である。しかし、活物質の量を多くすると非水電解液の保持の機能の他にバインダとして機能するポリマーの量が相対的に低下するため、集電体への密着性が低下する。したがって、ポリマー電解質電池の製造工程や電池の取扱時、充放電サイクル後に電極層と集電体箔の間で剥離が生じ、電池性能が低下する問題があった。

40 【0008】また、電極層を厚くして単位面積あたりの電極層の体積を高めると、電極層が集電体箔より剥がれやすくなり、また、電極の厚さ方向の電気抵抗、すなわち内部抵抗が大きく、リチウムイオンの拡散距離が長い場合、電極材料の利用率が著しく低く、この分エネルギー密度と容量が小さくなる問題があり、特に液体電解質よりもポリマー電解質では電気伝導度が低いためにこの問題が顕著である。

50 【0009】表面を粗面化した厚さ 1 0 ～ 3 0  $\mu$  m のアルミニウム箔をポリマー電解質電池の正極集電体に用いて厚さ 1 0 0  $\mu$  m のシート状正極とすることが提案されている（特開平 9 - 0 2 2 6 9 9）が、このような粗面化アルミニウム箔集電体は密着性の向上には一部効果が

あるが、電極層を例えば $150\mu\text{m}$ 以上にすると電極層の剥離や電池内部抵抗の増大、容量が発現しにくくなる等の問題がある。

【0010】このように従来のポリマー電解質使用リチウム二次電池は、内部抵抗が高く、大電流放電がしがたく、容量が小さく、また充放電サイクル耐久性が液体電解質を用いた電池より劣る欠点があった。

【0011】本発明は特定の集電体を採用することにより、電池の内部抵抗を低減させ、小型大容量かつ急速充放電特性に優れ、充放電サイクル耐久性が優れたポリマー電解質二次電池を提供する。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属集電体に、活物質、電解質を含有する非水溶液及び該溶液を保持するポリマーを含む電極層を一体化させてなる、正極体及び負極体と、前記正極体及び前記負極体の間に介在されて電解質を含有する非水溶液を保持してなるポリマー電解質とを有するポリマー電解質二次電池において、前記正極体及び／又は前記負極体は、金属集電体がリチウムと合金を形成しない金属からなる発泡金属板又は金属繊維焼結板であって、電極層が金属集電体内部に充填されてなることを特徴とするポリマー電解質二次電池を提供する。

【0013】本明細書において、リチウムと合金を形成しない発泡金属板又は金属繊維焼結板とは、充放電サイクルを繰り返してもリチウムと合金をつくらない発泡金属板又は金属繊維焼結板をいう。また、正極活物質、ポリマー電解質及び必要に応じて添加される導電材などからなる正極層を集電体内部に充填して集電体と一体化させたものを正極体という。また、負極体についても同様の定義とする。

【0014】本発明の正極体及び／又は負極体（以下、まとめて電極体という）は、リチウムと合金を形成しない発泡金属板又は金属繊維焼結板からなる集電体に、活物質とポリマー電解質とを含む混合物を充填することにより、集電体が前記混合物中に三次元的に広がった状態で一体化されている。したがって、活物質と集電体の間の平均距離が小さく、電極体の内部抵抗が小さい。そのため、容量の大きい電池が得られ、大電流放電にも耐えられる。電極体において活物質とポリマー電解質との混合物は、集電体の気孔内にすべて充填されている必要はないが、電極体の空隙率は小さいほど体積あたりの容量を大きくできるので好ましい。電極体の空隙率は10%以下であることが好ましい。

【0015】本発明における電極体は、例えば以下のようにして得られる。まずポリマー電解質のマトリックスを形成するポリマーを有機溶媒に溶解又は均一に分散させ、電解質を非水溶媒に溶解させた溶液と混合する（以下、この混合液をポリマー電解質形成用混合液という）。この混合液と活物質粉末を混合してスラリーとし、

このスラリーを発泡金属板又は金属繊維焼結板に塗工後乾燥して得る。好ましくは、次いでプレス等で圧縮する。圧縮すると、電極体の空隙率が減少し、体積あたりの容量を大きくできる。

【0016】前記ポリマーを溶解又は分散させる有機溶媒としては、テトラヒドロフラン（以下、THFという）、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、N-メチルピロリドン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、酢酸エチル、酢酸ブチル等が使用できるが、乾燥により選択的にこの有機溶媒を除去するため、THF、アセトン等の沸点 $100^{\circ}\text{C}$ 以下の揮発性の有機溶媒が好ましい。

【0017】電極体中では、発泡金属板又は金属繊維焼結板とバインダとしての機能も有するポリマー電解質とにより活物質が固着されており、活物質が充放電サイクルによって膨張、収縮を繰り返すことがあっても、活物質の粒子間の接触状態が維持されて電極体の内部抵抗の増大が抑制され、また、充放電サイクルにより活物質の粒子が電極体から脱落することがなく電池の初期容量を保持できる。

【0018】金属集電体と電極層を一体化した電極体の厚さは $0.2\sim 2\text{mm}$ であることが好ましい。厚さが $0.2\text{mm}$ 未満では、活物質の担持量が少なく電池容量が小さくなる。また、厚すぎると、電極体の抵抗が大きくなり、実用性が劣る。特に $0.3\sim 1\text{mm}$ が電池特性上好ましい。

【0019】負極用の金属集電体としては、ニッケルを主成分とする発泡金属板、ニッケルを主成分とする繊維焼結板又はステンレス繊維焼結板が好ましい。ニッケルを主成分とする金属は、リチウムと合金化しにくく、導電性も良好である。また、ニッケルの発泡金属板やニッケル又はステンレスの繊維焼結板は市販品の入手が容易である。ステンレスとしては、通常の安価なSUS304、SUS316、SUS316L等が使用できる。また、銅の発泡金属板や銅繊維焼結金属も使用できる。

【0020】負極用集電体として使用される発泡金属板は、連続した気泡を有する海綿状の多孔体であることが好ましい。この気泡の単位泡の開口径は $10\mu\text{m}\sim 1.0\text{mm}$ であるのが好ましい。開口径が $10\mu\text{m}$ 未満では負極活物質とポリマー電解質からなる混合物の気泡内への充填が難しくなり、また $1.0\text{mm}$ 超では集電体である発泡金属板と負極活物質との間の平均距離が大きくなり、電極の内部抵抗が増加する。充填のしやすさと内部抵抗の見地より、開口径は $30\sim 500\mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

【0021】また、発泡金属板の気孔率は70～98%であるのが好ましい。気孔率が70%未満では、気泡内に充填しうる負極活物質とポリマー電解質との量が減少し、電池の容量が小さくなる。気孔率が98%超では、発泡金属板の強度が小さくなり、負極体の強度が低下す

る。

【0022】負極用金属集電体として使用される金属繊維焼結板は、繊維径が $1\sim 50\mu\text{m}$ であるのが好ましい。 $1\mu\text{m}$ 未満では負極活物質とポリマー電解質からなる混合物の金属繊維焼結板への充填が難しくなり、 $50\mu\text{m}$ 超では集電体である発泡金属板と負極活物質との間の平均距離が大きくなり、電極の内部抵抗が増加する。充填のしやすさと内部抵抗の見地より、 $5\sim 25\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0023】上記繊維金属焼結板としては、短繊維又は長繊維の焼結板を使用するのが好ましい。焼結されていない金属繊維では、強度が弱く、板状等の形状を保持しがたく、また金属繊維同士の電気的接続が不足する結果電気抵抗が高くなるので、少なくとも金属繊維の一部が焼結されている必要がある。上記金属繊維焼結板の気孔率は $70\sim 95\%$ が好ましい。 $70\%$ 未満では充填できる負極活物質とポリマー電解質との量が減少し、電池の容量が小さくなる。 $95\%$ 超では繊維焼結板の強度が小さくなり、負極体の強度が低下する。

【0024】本発明における負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料である。負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。炭素材料としては、様々な熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壤黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。

【0025】上記炭素材料のうち、特にメソフェーズ球状カーボン又はメソフェーズカーボン短繊維が、負極のリチウムを吸蔵、放出可能な炭素材料として好ましく使用される。メソフェーズ球状カーボンを用いると、球状であることによって高密度に充填でき単位体積あたりの容量が大きくなる。粒径 $50\mu\text{m}$ 以下のメソフェーズ球状カーボンを使用するとさらに好ましく、その場合、大きい電池容量が得られる。また、メソフェーズカーボン短繊維を用いると、短繊維の隙間をぬって効率よく電解質溶液が電極材料に供給され、大電流による充放電特性が良好となる。長さが $100\mu\text{m}$ 以下のメソフェーズカーボン短繊維を用いるとさらに好ましく、その場合、発泡金属の集電体の気孔中への充填が容易となる。また、チャーピッチ、コークス等の縮合多環炭化水素化合物の熱分解物を用いると、高容量の二次電池が得られるので好ましい。

【0026】上記の負極活物質は、電極層自体の強度発現の見地より、粒子径が $1\sim 30\mu\text{m}$ であると好ましい。粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満では嵩高くなり取扱いにくく、 $30\mu\text{m}$ 超では負極層を形成するためのスラリーが不安定になったり電池容量が減少する傾向がある。

【0027】正極の集電体としては、作動する電位範囲で安定で溶解や溶出が起らず、かつ導電性に優れたものが好ましい。具体的にはアルミニウムを主成分とする発泡金属板、アルミニウム繊維焼結板、チタン繊維焼結板、ステンレス繊維焼結板がこれらの条件を満たし好ましい。なかでも、アルミニウムを主成分とする発泡金属板、アルミニウム繊維焼結板、繊維状SUS316の焼結板及び繊維状SUS316Lの焼結板は、工業的に製造されており容易に入手できる。

10 【0028】アルミニウムを主成分とする発泡金属板は、連通する気泡を有する海绵状の多孔体であると好ましい。また、単位泡の孔径は $50\mu\text{m}\sim 1.0\text{mm}$ であるのが好ましい。 $50\mu\text{m}$ 未満では正極活物質とポリマー電解質との混合物の気泡内への充填が難しくなり、 $1.0\text{mm}$ 超では3次元状の集電体である発泡金属板と正極活物質との間の平均距離が大きくなり、正極体の内部抵抗が大きくなる。

20 【0029】正極用集電体に使用するアルミニウムを主成分とする発泡金属板の気孔率は $70\sim 98\%$ が好ましい。気孔率が $70\%$ 未満では正極活物質とポリマー電解質との混合物の気泡内への充填量が少なくなり、電池容量が減少する。また、 $98\%$ 超では発泡金属板の強度が小さく、正極活物質の固着力が低下し、充放電に伴う正極活物質の膨張収縮により、正極活物質の粒子間の接触が絶たれたり、粒子が脱落して充放電に関与しない正極活物質が生じ、電池容量が減少する。

30 【0030】正極用集電体の金属繊維焼結板は、繊維径は負極用集電体の金属繊維焼結板と同様の理由で $1\sim 50\mu\text{m}$ 、さらには $5\sim 25\mu\text{m}$ とするのが好ましい。気孔率は $50\sim 95\%$ が好ましい。 $50\%$ 未満では繊維焼結板に充填できる正極活物質とポリマー電解質の量が減少し、電池の容量が小さくなる。 $95\%$ 超では金属繊維焼結板の強度が弱くなる。正極用集電体の金属繊維焼結板の好ましい形態としては、負極用集電体の金属繊維焼結板と同様の理由から短繊維の焼結体、長繊維の焼結体である。

40 【0031】上記の発泡金属板又は金属繊維焼結板からなる集電体に充填させる正極活物質の粉末の粒径は、集電体の隙間に充填しやすく、リチウムの吸蔵、放出がスムーズに行われ、かつ嵩高くないように $1\sim 80\mu\text{m}$ とするのが好ましい。

50 【0032】本発明における正極活物質はリチウムイオンを吸蔵、放出可能な物質である。例えば、周期表4族のTi、Zr、Hf、5族のV、Nb、Ta、6族のCr、Mo、W、7族のMn、8族のFe、Ru、9族のCo、10族のNi、11族のCu、12族のZn、Cd、13族のAl、Ga、In、14族のSn、Pb、15族のSb、Bi及び16族のTe等の金属を主成分とする酸化物及び複合酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物、オキシハロゲン化合物、前記金属とリチウムとの複合

酸化物等が使用できる。

【0033】正極活物質に使用するリチウム含有化合物としては、特にリチウムとマンガンの複合酸化物、リチウムとコバルトの複合酸化物、リチウムとニッケルの複合酸化物が好ましい。これらのリチウム含有酸化物の粒径は、正極体を形成するためのスラリの安定化、又は正極層自体の強度発現の見地より  $30\mu\text{m}$  以下が好ましい。

【0034】上記のリチウム含有複合酸化物のなかでも、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の組成式で示されるスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物の Mn の一部を他の元素で置換した正極活物質は、作動電位が高く、充放電サイクル耐久性に優れている。特に、 $\text{Li}_p\text{Mn}_{2-x-y}\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{O}_4$  で表される複合酸化物 ( $0 < p \leq 1$ 、 $0 \leq x < 0.4$ 、 $0 \leq y < 0.4$  かつ  $0 < x + y < 0.4$ ) を用いると、作動電位が高く、充放電サイクル耐久性に優れているので好ましい。特に  $0.2 \leq x \leq 0.4$ 、かつ  $0.04 \leq y \leq 0.15$  であるものが好ましい。

【0035】正極活物質自体の電子導電性が不足する場合は、正極活物質に導電材を添加してもよい。導電材としては、好ましくは導電性が良好な天然黒鉛又は高度に黒鉛化した人造黒鉛が使用される。また、導電性を保持しつつ電解質の吸収性を向上させるために正極層の 1～5 重量%のカーボンブラックを添加してもよい。これらの導電材の粒径は  $5\mu\text{m}$  以下が好ましい。

【0036】また、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアセン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、又はそれらの共重合体等の導電性高分子材料も併用してもよい。

【0037】本発明において、非水系電解質は、電解質を含有する非水溶液をポリマーマトリックスに保持してなるポリマー電解質である。ポリマーマトリックスとしては、2 種以上の重合単位を含む共重合体であり、かつ該重合単位のうち 1 種以上がフルオロオレフィンに基づく重合単位であることが好ましく、前記非水溶液はリチウム塩の溶質とリチウム塩を溶解できる溶媒とからなることが好ましい。このとき、ポリマーの電気化学的安定性が高く、高い電圧で安定して作動できる電池が得られる。

【0038】フルオロオレフィンに基づく重合単位を含む共重合体を重合によって得るための原料のフルオロオレフィンとしては種々のものが使用できるが、他の単量体との共重合性に優れ、ポリマーの強度が高い点で、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、又はフッ化ビニリデンが好ましい。本発明におけるポリマー電解質のマトリックスの共重合体は、上記 3 種のフルオロオレフィンのうちの 2 種以上を共重合させた共重合体であっても、上記 3 種のフルオロオレフィンのうちの 1 種以上と他の単量体とを共重合させた共重合体であっても好ましく使用できる。

【0039】また、上記 3 種のフルオロオレフィンと共重合させる他の単量体としては、例えば、ヘキサフルオロアセトン、パーフルオロ (メチルビニルエーテル)、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) 等のパーフルオロ (アルキルビニルエーテル)、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ビバリン酸ビニル、酢酸ビニル、ビニレンカーボネート、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、エチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル、ノルボルナジエン、クロトン酸エステル、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0040】また、上記 3 種のフルオロオレフィンとともに、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、(パーフルオロブチル) エチレン、(パーフルオロオクチル) プロピレン等のフルオロオレフィンを併用することも好ましい。

【0041】ポリマー電解質のマトリックスは、特に電気化学的安定性、ポリマー電解質としたときの電気伝導度、集電体との密着性、強度の観点より、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン及びフッ化ビニリデンからなる群から選ばれる 1 種以上に基づく重合単位と、パーフルオロビニルエーテル、ヘキサフルオロプロピレン及びビニレンカーボネートからなる群から選ばれる 1 種以上に基づく重合単位とを含む共重合体であることが好ましい。

【0042】具体的には、フッ化ビニリデン/パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン/クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン/ビニレンカーボネート共重合体等が好ましい。特にフッ化ビニリデン/パーフルオロビニルエーテル共重合体が上記特性が優れているので好ましい。なお、本明細書において、A/B 共重合体とは、A に基づく重合単位と B に基づく重合単位とからなる共重合体を意味する。

【0043】本発明におけるポリマー電解質のマトリックスを構成する共重合体中のフルオロオレフィンに基づく重合単位の含有割合は 10 重量%以上であることが好ましい。10 重量%未満ではポリマー電解質の柔軟性が高くなりすぎ、強度が低下する傾向にある。特に強度の高いポリマー電解質を得るためには、60 重量%以上であることが好ましい。

【0044】また、1 種類のフルオロオレフィンに基づく重合単位は、97 重量%以下であることが好ましく、より好ましくは 95 重量%以下である。97 重量%超ではポリマーの結晶性が高くなり、柔軟性が低下して成形加工性が低下したり、電解質を含む溶液がマトリックス中に侵入しにくくなったり、ポリマー電解質の電気伝導

度が低くなる。

【0045】ポリマー電解質のマトリックを形成するポリマーは、ポリマー電解質の充放電時の体積変化防止、機械的強度向上の見地より必要に応じて架橋されることが好ましい。ポリマー電解質のマトリックスを形成するポリマーの分子量は1万～100万が好ましい。分子量が100万超では、溶解粘度が著しく高く電解質溶液との均一混合が困難となったり、電解質溶液の保持量が少なくなつてポリマー電解質の電気伝導度が低下するので好ましくない。1万未満では、ポリマー電解質の機械的強度が著しく低下するので好ましくない。特に好ましくは3万～50万が採用される。

【0046】また、正極中の正極活物質／ポリマー電解質の重量比及び負極中の負極活物質／ポリマー電解質の重量比は1/2～2/1であることが好ましい。重量比が1/2未満では電池の容量が低下する。2/1超では集電体への接合力の低下や活物質同士の接合力が低下する。より好ましくは2/3～3/2である。

【0047】本発明において、フルオロオレフィンに基づく重合単位のポリマー中の含有割合、他の成分の含有割合、ポリマーの分子量等は、フィルムを形成するための有機溶媒へのマトリックスの溶解性又は分散性、マトリックスの電解質溶液との混和性及び電解質溶液の保持性、ポリマー電解質の集電体金属への接着性、強度、成形性、ハンドリング性、マトリックスの入手の容易性等により適宜選定できる。

【0048】本発明のポリマー電解質二次電池における電解質溶液としては、リチウム塩を溶質とし、リチウム塩を溶解できる溶媒とからなる溶液が好ましい。上記溶媒としては炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等が例示される。鎖状炭酸エステルとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が例示される。

【0049】本発明では上記炭酸エステルを単独で又は2種以上を混合して使用できる。他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。

【0050】また、リチウム塩としては、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。本発明におけるリチウム塩溶液は、リチウム塩を前記溶媒に0.2～2.0mol/Lの濃度で溶解するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、ポリマー電解質の電気伝導度が低下する。より

好ましくは0.5～1.5mol/Lが選定される。

【0051】本発明では、マトリックス中に前記リチウム塩溶液が均一に分布したポリマー電解質と正極活物質の混合物を正極集電体と一体化させて正極体として使用するが、ポリマー電解質中の電解質溶液の含有量は30～90重量%が好ましい。30重量%未満では電気伝導度が低くなる。90重量%超ではポリマー電解質が固体状態を保てなくなる。特に好ましくは40～80重量%が採用される。

10 【0052】本発明における正極体と負極体の間に配置され、セパレータとしての機能を有する層は、例えば以下のようにして形成できる。すなわち、ポリマー電解質形成用混合液をスラリー状とし、ガラス板上にバーコート又はドクターブレードによる塗布、キャスト又はスピニングコートした後、乾燥して主として前記ポリマーを溶解又は分散させた有機溶媒を除去し、これをガラス板から剥離し、ポリマー電解質からなるフィルムを得てセパレータとする。乾燥時に電解質溶液の溶媒が一部蒸発する場合は、該フィルムに新たにその溶媒を含浸させるか又はフィルムをその溶媒蒸気に暴露して所望の組成にする。

20 【0053】また、多孔質ポリプロピレン、多孔質ポリテトラフルオロエチレン、不織布、高分子織布、網等を補強体とし、ポリマー電解質を担持してセパレータとすると強度を向上できるので好ましい。正極、セパレータ又は負極に使用するポリマー電解質のポリマーマトリックスは同じ組成であってもよいが、ポリマーの耐酸化、還元性を考慮し、必要に応じて組成を異ならせてもよい。

30 【0054】本発明では、リチウムを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質に使用した二次電池とする場合、負極及び／又は正極にリチウムを含有させる。一般的には正極活物質の合成時にリチウム含有化合物とし、正極活物質の固体マトリックス中にリチウムを含有させておく。また、電池組立前に負極に化学的又は電気化学的方法でリチウムを含有させたり、電池組立時にリチウム金属を負極及び／又は正極に接触させて組み込むといった方法でリチウムを含有させることもできる。本発明におけるポリマー電解質の形状には特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形等が用途に応じて選択される。

40 【0055】

【実施例】以下に実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

50 【0056】【例1】内容積1Lの攪拌機付きステンレス製オートクレーブを用い、イオン交換水を540g、tert-ブタノールを59.4g、sec-ブタノールを0.6g、 $\text{C}_6\text{F}_{17}\text{CO}_2\text{NH}_4$ を6g、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を12g、過硫酸アンモニウムを6g、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を9mg、 $\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （エチレンジアミン四酢酸二水物）を11g、 $\text{CF}_3$

$=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  を 40.5 g 添加し、気相を窒素で置換後、フッ化ビニリデン 99.8 g を仕込んだ。

【0057】25℃に昇温した後、 $\text{CH}_2\text{OHSO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ロングリット) の 1 重量%水溶液を 21 mL/hr の速度で添加し重合反応を行った。反応の進行とともに圧力が低下するので、23 気圧の圧力を維持するようにフッ化ビニリデンを仕込んだ。5 時間後気相をパージして重合を停止し、濃度 30 重量%のエマルジョンを得た。

【0058】凝集、洗浄、乾燥し、フッ化ビニリデン/ $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  共重合体を回収した。この共重合体の組成は、フッ化ビニリデンに基づく重合単位/ $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  に基づく重合単位の割合が 89/11 (重量比) で、THF を溶媒とした極限粘度は 1.4 dL/g であった。

【0059】アルゴン雰囲気中で、この共重合体 8 g を THF 48 g に攪拌しながら加温して溶解させた。これを溶液 1 とする。次にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比で 1/1 に混合した溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を 1 mol/L の濃度でアルゴン雰囲気中で溶解した。これを溶液 2 とする。

【0060】21 g の溶液 1 に 3 g の溶液 2 を加え、60℃に加熱し攪拌した。この溶液をガラス板上にパーコータにて塗布し、40℃で 1 時間乾燥して THF を除去し、厚さ 100  $\mu\text{m}$  の透明なポリマー電解質フィルムを得た。このフィルムの組成は、共重合体、エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート混合溶媒、 $\text{LiPF}_6$  が重量比で 50/44.3/5.7 であった。

【0061】このフィルムをガラス基板より剥離し、交流インピーダンス法により電気伝導度を 25℃、アルゴン雰囲気中で測定したところ、 $3.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  であった。

【0062】直径 8  $\mu\text{m}$ 、長さ 1 cm 以上の SUS 316 L 繊維からなるマットを焼結して得た厚さ 0.94 mm、目付量 530 g/m<sup>2</sup>、気孔率 93% のステンレス繊維焼結板を正極集電体とした。正極活物質として平均粒径 5  $\mu\text{m}$  の  $\text{Li}_{0.95}\text{Fe}_{0.25}\text{Zn}_{0.05}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$  粉末を 5.42 g、導電材として粒径 1  $\mu\text{m}$  以下の黒鉛粉末を 0.68 g、上記共重合体を 2.8 g、溶液 2 を 5.4 g、及び THF 20 g をアルゴン雰囲気中で混合し、攪拌しながら加温してスラリーを得た。このスラリーを上記ステンレス繊維焼結板に含浸させ、乾燥後プレスして、厚さ 0.4 mm の正極体を得た。この正極体は 180 度折り曲げても剥離等の異常が認められなかった。

【0063】負極活物質として炭素粉末 (比表面積 2.0 m<sup>2</sup>/g、平均直径 10  $\mu\text{m}$ 、(002) 面間隔 0.3358 nm、結晶子サイズ  $L_c$  8.0 nm) 5.88 g、上記共重合体 2.8 g、溶液 2 を 5.4 g、及び THF 20 g をアルゴン雰囲気中で混合し、攪拌しながら

加温してスラリーを得た。このスラリーを直径 20  $\mu\text{m}$ 、長さ 1 cm 以上の SUS 316 L 繊維からなるマットを焼結して得た厚さ 0.55 mm、目付量 450 g/m<sup>2</sup>、気孔率 90% のステンレス繊維焼結板を集電体とし、正極体と同様にして厚さ 0.38 mm の負極体を得た。負極は 180 度折り曲げても剥離等の異常は認められなかった。

【0064】上記ポリマー電解質フィルムを 1.5 cm 角に成形し、これを介して有効電極面積 1 cm<sup>2</sup> の正極と負極を対向させ、厚さ 1.5 mm で 3 cm 角の 2 枚のポリテトラフルオロエチレン背板で挟み締め付け、その外側を外装フィルムで覆うことによりリチウムイオン二次電池素子を組み立てた。この操作もすべてアルゴン雰囲気中で行った。

【0065】充放電条件は、2 C の定電流で、充電電圧は 4.2 V まで、放電電圧は 2.5 V までの電位規制で充放電サイクル試験を行った。初期放電容量は 6.5 mAh であり、50 サイクル後の容量維持率は 95% であった。

【0066】[例 2] 負極集電体として厚さ 1.52 mm の発泡ニッケル板 (目付量 550 g/m<sup>2</sup>、平均開口径 0.4 mm、気孔率 96%) を用いた以外は例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池素子を組み立て、例 1 と同様に充放電サイクル試験を行った。初期放電容量は、6.9 mAh であり、50 サイクル後の容量維持率は 96% であった。また、負極体は 180 度折り曲げても剥離等の異常は認められなかった。

【0067】[例 3] 厚さ 1.53 mm、目付量 1250 g/m<sup>2</sup>、気孔率 90% のステンレス繊維焼結板を正極集電体とし、正極活物質とポリマー電解質とを充填、乾燥、プレス後の厚さを 0.64 mm とした以外は例 1 と同様にして正極体を得た。また、厚さ 1.45 mm、目付量 1290 g/m<sup>2</sup>、平均開口径 0.5 mm、気孔率 90% の発泡ニッケル板を負極集電体とし、負極活物質とポリマー電解質とを充填、乾燥、プレス後の厚さを 0.5 mm とした以外は例 1 と同様にして負極体を得た。正極体及び負極体は 180 度折り曲げても剥離等の異常は認められなかった。

【0068】上記正極体及び負極体を用い、例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池素子を組み立て、例 1 と同様に充放電サイクル試験を行った。初期放電容量は 9.8 mAh であり、50 サイクル後の容量維持率は 91% であった。

【0069】[例 4] 厚さ 3.0 mm、気孔率 93%、単位泡の平均孔径 0.4 mm の発泡アルミニウム板を正極集電体とし、正極活物質とポリマー電解質とを充填、乾燥、プレス後の厚さを 1.0 mm とした正極体を作製した以外は例 3 と同様にしてリチウムイオン二次電池素子を組み立てた。初期放電容量は 10.5 mAh であった。正極体は 180 度折り曲げても剥離等の異常は認め

10

20

30

40

50

られなかった。

【0070】[例5] 例1において共重合体として、クロトリフルオロエチレン/ビニレンカーボネート共重合体(重量比で74/26)を用い、正極活物質として、粒径7 $\mu$ mのLiCoO<sub>2</sub>粉末を用いた以外は例1と同様にしてリチウムイオン二次電池素子を組み立て、例1と同様に充放電サイクル試験を行った。初期放電容量は7.3mAh、50サイクル後の容量維持率は92%であった。正極体は180度折り曲げても剥離等の異常は認められなかった。

【0071】[例6] 直径35 $\mu$ m、長さ1cm以上のチタン繊維からなるマットを焼結して得た厚さ0.53mm、目付量300g/m<sup>2</sup>、気孔率87%のチタン繊維焼結板を正極集電体とした以外は例1と同様にしてリチウムイオン二次電池素子を組み立て、例1と同様に充放電サイクル試験を行った。初期放電容量は5.5mAhであり、50サイクル後の容量維持率は90%であった。正極体は180度折り曲げても剥離等の異常は認められなかった。

【0072】[例7] 表面のみが粗面化された厚さ30 $\mu$ mのアルミニウム箔を正極集電体とし、例1で用いた正極スラリを塗布し、乾燥したところ、塗膜乾燥後の厚さが110 $\mu$ m以上では電極層が集電体より剥離し、使用に耐えなかった。そこで塗膜乾燥後の厚さが100 $\mu$ mとなるように正極体を作製し、この正極体を用いた以外は例1と同様にしてリチウムイオン二次電池素子を組

\* み立て、充放電サイクル試験を行った。初期放電容量は1.8mAhであった。50サイクル後の容量維持率は75%であった。正極体は180度折り曲げると電極層の剥離が認められた。

【0073】[例8] 表面のみが粗面化された厚さ20 $\mu$ mの銅箔を負極集電体とし、この箔に例1で用いた負極スラリを塗布、乾燥したところ、塗膜乾燥後の厚さが100 $\mu$ m以上では、電極層が集電体より剥離し、使用に耐えなかった。そこで、塗膜乾燥後の厚さを90 $\mu$ mとして負極体を作製し、この負極体を用いた以外は例1と同様にしてリチウムイオン二次電池素子を組み立て、充放電サイクル試験を行った。初期放電容量は1.6mAhであり、50サイクル後の容量維持率は70%であった。負極体は180度折り曲げると剥離が認められた。

【0074】[例9(比較例)] 例7で作製した塗膜乾燥厚さ100 $\mu$ mの正極体と、例8で作製した塗膜乾燥厚さ90 $\mu$ mの負極体を用いた以外は例1と同様にしてリチウムイオン二次電池素子を組み立て、充放電サイクル試験を行った。初期放電容量は1.3mAhであり、50サイクル後の容量維持率は35%であった。

【0075】

【発明の効果】本発明のポリマー電解質二次電池は、正極体及び/又は負極体において活物質及びポリマー電解質と集電体との結着力が強いため、充放電サイクル特性が優れる。

フロントページの続き

(72)発明者 神谷 浩樹  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

※ (72)発明者 田村 正之  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

※